






**AQUEOUS COUPLED HYDRAZONO HAIR-DYEING COMPOSITION AND PROCESS**

**Patent number:** AT282072B  
**Publication date:** 1970-06-10  
**Inventor:**  
**Applicant:** THERACHEMIE CHEM THERAPEUT (DE)  
**Classification:**  
- international: **C09B27/00; C09B27/00;** (IPC1-7): A61K7/12  
- european: A61K7/13K4; A61K7/13K4F; A61K7/13K4M; C09B27/00  
**Application number:** AT19680005206 19680530  
**Priority number(s):** AT19680005206 19680530

**Also published as:**

→  **US3634013 (A1)**  
 NL6906270 (A)  
 GB1219035 (A)  
 FR1599968 (A)  
 DE1922400 (A1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for AT282072B

Abstract of corresponding document: **US3634013**

Compositions for dyeing hair comprising a coupling agent and a substituted or unsubstituted 5- or 6-member heterocyclic compound containing a hydrazono group at position 2, 3 or 4, with respect to the hetero atom.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Klasse: 30 f 24/11

Int. Cl: A 61 k 7/12

PATENTSCHRIFT NR. 282072

Ausgabetag 10. Juni 1970

THERACHEMIE CHEMISCH-THERAPEUTISCHE GESELLSCHAFT MBH  
IN DÜSSELDORF (DEUTSCHLAND)

### Haarfärbemittel

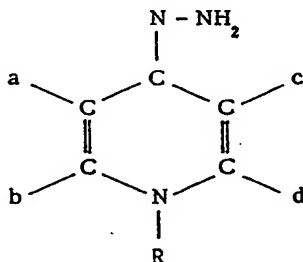
Angemeldet am 30. Mai 1968 (A 5206/68). - Beginn der Patentdauer: 15. Oktober 1969.

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von menschlichen Haaren auf Basis von Oxydationsfarbstoffen, insbesondere unter Verwendung von heterocyclischen Hydrazonen.

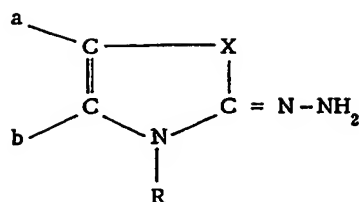
Es ist seit langem bekannt, zum Färben von menschlichen Haaren Oxydationsfarbstoffe zu verwenden. Insbesondere werden als Farbstoffkomponenten Phenylendiamine verwendet. Weiterhin hat man auch schon vorgeschlagen, für diese Zwecke Diaminopyridine zu benutzen. Die genannten Verbindungen werden durch Oxydation entweder mit Luft oder insbesondere durch Zusatz von chemischen Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd auf dem Haar in die Farbstoffe überführt. Diese bekannten Haarfärbemittel werden in erheblichem Umfange angewendet. Sie haben jedoch unter anderem den Nachteil, daß die gebildeten Farbstoffe keine einheitlich definierten Verbindungen darstellen und bei verschiedener Einwirkungsdauer gegebenenfalls nachreagieren können. Auch sind sie schwer wieder abziehbar.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Verwendung der nachstehend beschriebenen Haarfärbemittel auf Basis von Oxydationsfarbstoffen Farbstoffe einheitlicher Konstitution erhält, welche die oben angeführten Nachteile nicht aufweisen. Die neuen Haarfärbemittel sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen und an sich für Haarfarbstoffe bekannten Kupplungskomponenten wie aromatischen Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen sowie Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, insbesondere Pyrazolone und Anilide der Acet- und Benzoylessigsäure.

Die Hydrazongruppe der zur Anwendung gelangenden heterocyclischen Verbindungen kann in 2-, 3- oder 4-Stellung zum Heteroatom stehen. Insbesondere haben sich heterocyclische 2- und 4-Hydrazone als geeignet erwiesen, die den nachstehenden allgemeinen Formeln entsprechen:



(I)



(II)

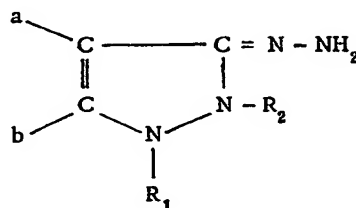
Hierin bedeuten: a und b bzw. c und d ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine aromatische oder funktionelle Gruppe sowie ankondensierte alicyclische oder aromatische Ringe, die gegebenenfalls substituiert sind; R einen aliphatischen Rest sowie X zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen.

Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Als aromatische Gruppe kommt vorzugsweise eine Phenylgruppe in Frage. Geeignete funktionelle Gruppen sind: Amino-, Nitro-, Alkyl-, Monoalkylamino- und Dialkylamin-Gruppen sowie Halogene, vorzugsweise Chlor. Diese kommen auch als Substituenten der ankondensierten Ringe in Betracht. Als aliphatischer Rest R kommen vorzugsweise geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen in Frage. Zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen sind insbesondere Sauerstoff, Schwefel =NH,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . Die Wasserstoffatome der zuletzt genannten Gruppen können durch Alkylreste mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 und 2, Kohlenstoffatomen ersetzt sein.

Im einzelnen sind dabei folgende Verbindungen insbesondere zu nennen:

- 15 N-Methyl-pyridon-4-hydrazon,
- 1, 2, 6- Trimethyl-pyridon-4-hydrazon,
- 1, 2, 6- Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon,
- 1, 2, 6- Trimethyl-3-amino-pyridon-4-hydrazon,
- N-Methylchinolon-4-hydrazon,
- 20 N-Methyl-2-dimethylamino-pyridon-4-hydrazon,
- N-Äthyl-2-diäthylamino-pyridon-4-hydrazon sowie weiterhin
- N-Methyl-thiazolon-hydrazon,
- N-Methyl-pyridon-2-hydrazon,
- N, N'-Dimethyl-benzimidazolon-hydrazon,
- 25 N-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon,
- 1-Methyl-chinolin-2-hydrazon,
- N-Methyl-cyclohexenothiazolon-2-hydrazon,
- N-Methyl-6-methoxy-benzthiazolon-2-hydrazon,
- 3, 5-Dimethyl-thiazolon-2-hydrazon,
- 30 1, 3, 3- Trimethyl-indolinon-2-hydrazon.

Von den heterocyclischen Verbindungen, welche die Hydrazongruppe in 3-Stellung enthalten, werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



(III)

verwendet. Hierin bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gleich oder verschieden sowie gegebenenfalls verzweigt sein kann; a und b ebenfalls Alkylreste wie unter  $R_1$  und  $R_2$  angegeben, oder Wasserstoffatome. a und b können jedoch auch einen ankondensierten aromatischen Ring darstellen, wobei der Ring gegebenenfalls  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , oder Chloratome enthalten kann.

Im einzelnen sind dabei folgende Verbindungen insbesondere zu nennen:

- 1, 2-Dimethyl-indazolon-3-hydrazon,
- 40 1, 2-Dimethyl-5-chlor-indazolon-3-hydrazon,

- 1, 2-Dimethyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon,  
 1, 2-Diäthyl-indazon-3-hydrazon,  
 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon-hydrochlorid.

Weiterhin kommen als heterocyclische Hydrazonverbindungen Verbindungen wie Thiazolidon-2-hydrazon wie beispielsweise 3-Methyl-thiazolidon-2-hydrazon in Betracht.

Die Herstellung der genannten Hydrazone erfolgt nach bekannten Verfahren. Häufig ist es zweckmäßig, von vornherein anstatt der Hydrazone die entsprechenden Salze der Hydrazone mit anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere Salzsäure, herzustellen.

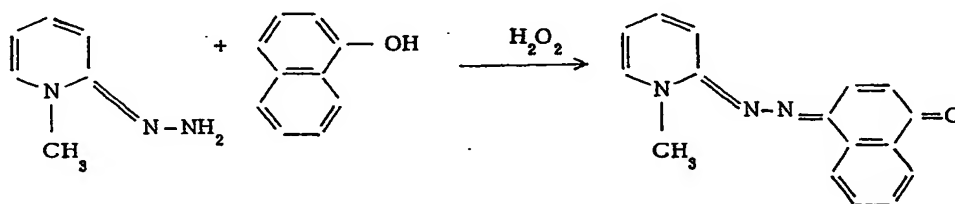
Als Kupplungskomponenten sind für Haarfärbemittel bereits zahlreiche Verbindungen bekannt. Insbesondere kommen aromatische Amine und Diamine, Phenole, Naphthole sowie Aminophenole in Betracht. Vorzugsweise werden bei den Diaminen, Aminophenolen und Phenolen die Meta-Verbindungen verwendet. Weiterhin kommen an sich für Kupplungsreaktionen bekannte Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, insbesondere Pyrazolone sowie Diketone wie Anilide der Acet- und Benzoylessigsäure in Betracht.

Beispiele hierfür sind folgende Verbindungen: m-Phenylendiamin, m-Aminophenol, Anisidin, 2,4-Diaminoanisol, m-Toluyldiamin, Resorcin, Resorcinmonoäthyläther, m-Aminoresorcin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,5-Amino- bzw. 1,8-Aminohydroxynaphthalin,  $\alpha$ -Naphthol, 8-Hydroxy-chinolin, 1-Phenyl-3-aminopyrazolon-5, 3-Amino-pyrazolon-5, 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureamid, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, Benzoylacetanilid, Benzoyl-m-anisidid, Benzoylacetamino-2-methoxy-5-methylbenzol.

Die Kupplungskomponenten werden zweckmäßigerweise in etwa molaren Mengen in bezug auf die heterocyclischen Hydrazone verwendet. Es ist jedoch im allgemeinen nicht nachteilig, wenn die zuletzt genannten Verbindungen in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorliegen. Auch können Gemische der einzelnen Farbstoffkomponenten verwendet werden. Es ist häufig zweckmäßig, die heterocyclischen Hydrazone in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere kommen die Salze der Schwefelsäure, der Oxalsäure und der Salzsäure in Betracht, zu verwenden.

Technisch äquivalent mit den genannten Salzen der heterocyclischen Hydrazone sind die Umsetzungsprodukte der Hydrazone mit organischen Säurechloriden, wobei der Säurerest bei der Kupplungsreaktion wieder abgespalten wird. Insbesondere kommen hierfür  $\omega$ -Benzolsulfonylhydrazone in Betracht. Diese können gewünschtenfalls auch nach andern an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Farbstoffbildung erfolgt stets nach dem gleichen Reaktionsschema und wird nachstehend an dem Beispiel N-Methyl-pyridon-2-hydrazon als Entwicklerkomponente und  $\alpha$ -Naphthol als Kupplungskomponente erläutert.



Die Färbung kann, wie bei andern Oxydationsfarbstoffen, sowohl durch Luftsauerstoff als auch durch chemische Oxydationsmittel, wie vorzugsweise Wasserstoffperoxyd oder dessen Anlagerungsprodukte, insbesondere an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, entwickelt werden. Das Färben der Haare erfolgt bei Temperaturen von 15 bis 40°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Die Haarfärbemittel können in Form wässriger Lösungen, insbesondere jedoch in Creme- oder Emulsionsform, Anwendung finden. Zu diesem Zweck können die heterocyclischen Hydrazone sowie die Kupplungskomponenten mit beliebigen Netzmitteln bzw. Waschmitteln, insbesondere anionischen oder nicht-ionogenen, vermischt werden. Als Netz- bzw. Waschmittel kommen dabei insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäureäthanolamine, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd an Fettsäuren und Fettalkohole sowie Fettalkoholäthersulfate in Frage.

Das Aufziehvermögen der oben genannten Farbstoffe ist auch im Gemisch mit derartigen Mitteln gut. Man kann die Haarfärbemittel somit in Form von Shampoos, insbesondere von cremeförmigen

Shampoos, die vielfach in der Praxis erwünscht sind, herstellen.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können weiterhin Verdickungsmittel wie z. B. Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie Parfümöl oder Haarpflegemittel wie z. B. Pantothersäure und Cholesterin zugemischt werden.

5 Die Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen angewendet. Dabei kommen als Netzmittelzusatz insbesondere Mengen von 0,5 bis 30% und als Verdickungsmittelzusätze Mengen von 0,1 bis 25%, jeweils bezogen auf die Gesamtkomposition, in Betracht. Die Konzentration der Farbstoffkomponenten zusammen beträgt je nach dem Verwendungszweck 0,5 bis 7%, vorzugsweise jedoch 1 bis 4%, ebenfalls auf die gesamte Komposition bezogen.

10 Die Haarfärbemittel können in schwach saurem, neutralem oder insbesondere alkalischem pH-Bereich angewendet werden. Die mit den oben beschriebenen Haarfärbemitteln erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibeigenschaften und lassen sich im Gegensatz zu den gebräuchlichen Mitteln auf Basis von Oxydationsfarbstoffen mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydroxymethansulfat, leicht abziehen.

15 Die bei Anwendung der oben beschriebenen Mittel entstehenden Farbstoffe sind Azofarbstoffe mit definierter Konstitution und haben daher den Vorteil, daß praktisch kein Nachreagieren der Farbstoffe auf dem Haar erfolgen kann. Die Herstellung bestimmter Farbnuancen durch Vermischen verschiedener Farbstoffe wird ebenfalls hiedurch erleichtert. Aus wenigen Farbstoffen, wie beispielsweise einem blauen, einem roten und einem gelben Farbstoff, können praktisch alle gewünschten Färbungen hergestellt werden.

Beispiel 1: 2 Gew.-Teile N-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon und 1,54 Gew.-Teile 2,4-Diaminoanisol werden in einer Emulsion aus 10 Gew.-Teilen Fettalkohol, 10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat und 70 Gew.-Teilen Wasser gelöst, auf pH 9,5 eingestellt, mit 1 Gew.-Teil Wasserstoffperoxyd versetzt und auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt.

25 Die so erhaltene Färbecreme färbt graue Haare bei 20°C innerhalb 30 min dunkelbraunrot (mahagoni).

Beispiel 2: 2 Gew.-Teile N-Methyl-thiazolidon-2-hydrazon und 1,9 Gew.-Teile 1,5-Dihydroxynaphthalin werden in eine Emulsion wie unter Beispiel 1 eingearbeitet.

Die so erhaltene Färbecreme färbt graue Haare bei einem pH-Wert von 9,5 innerhalb 30 min braunrot (kastanie).

Beispiel 3: 2 Gew.-Teile 1,2-Dimethyl-indazolon-3-hydrazon-hydrochlorid und 1,58 Gew.-Teile 1,5-Dihydroxynaphthalin werden in einer Emulsion aus 10 Gew.-Teilen Fettalkohol, 10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat und 70 Gew.-Teilen Wasser gelöst, auf pH 9,5 eingestellt, mit 1 Gew.-Teil Wasserstoffperoxyd versetzt und auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt.

35 Die so erhaltene Färbecreme färbt graue menschliche Haare bei Zimmertemperatur innerhalb 30 min blau-violett.

Beispiel 4: 1 Gew.-Teil 1,2-Dimethyl-indazolon-3-hydrazon-hydrochlorid und 0,52 Gew.-Teile Resorcin werden in Wasser gelöst, auf pH 9,0 eingestellt, mit 1% Wasserstoffperoxyd versetzt und 100 Gew.-Teile aufgefüllt. Mit dieser Färbelösung erhält man nach 20 min bei einer Temperatur von

40 30°C auf menschlichem Haar eine grau-braune Färbung.

Beispiel 5: Es werden Färbecremes hergestellt, wie im Beispiel 3 beschrieben, wobei jedoch als Hydrazone (Entwicklerkomponente) bzw. Kupplungskomponente die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen verwendet werden. Unter analogen Bedingungen erhält man die in der rechten Spalte der Tabelle angegebenen Färbungen.

| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente        | Kupplungskomponente      | Farbe |
|----------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| 1        | N-Methyl-pyridon-4-hydrazon | $\alpha$ -Naphthol       | braun |
| 2        | N-Methyl-pyridon-4-hydrazon | Resorcin-monomethyläther | rot   |
| 3        | N-Methyl-pyridon-4-hydrazon | 1,6-Dihydroxynaphthalin  | braun |

| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente                       | Kupplungskomponente                                 | Farbe               |
|----------|--|---|---------------------|
| 4        | N-Methyl-pyridon-<br>-4-hydrazon           | Resorcin  | gelb                |
| 5        | N-Methyl-pyridon-<br>-4-hydrazon           | 8-Hydroxy-chinolin                                  | violett             |
| 6        | N-Methyl-thiazolon-<br>hydrazon            | Resorcin-mono-<br>methyläther                       | rot                 |
| 7        | N-Methyl-thiazolon-<br>hydrazon            | 1, 7-Dihydroxy-<br>naphthalin                       | rot-<br>violett     |
| 8        | N-Methyl-thiazolon-<br>hydrazon            | $\alpha$ -Naphthol                                  | rot-<br>violett     |
| 9        | N-Methyl-thiazolon-<br>hydrazon            | 2, 4-Diaminoanisol                                  | dunkel-<br>rotbraun |
| 10       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon         | 1-Phenyl-3-amino-<br>pyrazolon-5                    | gelb                |
| 11       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon         | Resorcin  | hell-<br>braun      |
| 12       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon         | 1-Phenyl-3, 5-di-<br>keto-pyrazolidon               | gelb                |
| 13       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon         | 1-Phenyl-3-methyl-<br>-pyrazolon-5                  | gelb-<br>braun      |
| 14       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon         | Benzoylacetamino-<br>-2-methoxy-<br>-5-methylbenzol | schwach-<br>gelb    |
| 15       | N, N-Dimethyl-benz-<br>imidazolon-hydrazon | $\alpha$ -Naphthol                                  | rot-<br>violett     |
| 16       | N, N-Dimethyl-benz-<br>imidazolon-hydrazon | m-Toluylen-<br>diamin                               | blau                |
| 17       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | $\alpha$ -Naphthol                                  | rot-<br>violett     |
| 18       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | Resorcin  | gelb-<br>braun      |
| 19       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | 2, 4-Diamino-<br>anisol                             | braun-<br>rot       |
| 20       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | Resorcinmono-<br>methyläther                        | rot                 |
| 21       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | 1-Phenyl-5-pyra-<br>zolon-3-carbon-<br>säureamid    | gelb                |
| 22       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | 8-Hydroxychinolin                                   | rot-<br>violett     |
| 23       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon           | 1-Phenyl-3-amino-<br>pyrazolon-5                    | gelb                |

| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente                      | Kupplungskomponente                   | Farbe               |
|----------|---|---------------------------------------|---------------------|
| 24       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon          | 1, 5-Dihydroxy-<br>naphthalin         | violett             |
| 25       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1, 5-Dihydroxy-<br>naphthalin         | dunkel-<br>braunrot |
| 26       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1, 7-Dihydroxy-<br>naphthalin         | rot-<br>violett     |
| 27       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | m-Toluylen-<br>diamin                 | braun-<br>rot       |
| 28       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1-Phenyl-3-methyl-<br>pyrazolon-5     | gelb-<br>lich       |
| 29       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | Resorcin                              | gelb-<br>braun      |
| 30       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | $\alpha$ -Naphthol                    | rot-<br>braun       |
| 31       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | Resorcinmono-<br>methyläther          | rot-<br>braun       |
| 32       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1, 5-Dihydroxy-<br>naphthalin         | braun               |
| 33       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1-Phenyl-3-ami-<br>no-pyrazolon-5     | gelb                |
| 34       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon     | 1-Phenyl-3, 5-<br>-diketo-pyrazolidin | gelb-<br>lich       |
| 35       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon        | 8-Hydroxychinolin                     | hell-<br>braun      |
| 36       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon        | 2, 4-Diaminoanisol                    | gelb-<br>braun      |
| 37       | 1, 2-Dimethyl-indazo-<br>lon-3-hydrazon   | $\alpha$ -Naphthol                    | blau-<br>violett    |
| 38       | 1, 2-Dimethyl-inda-<br>zolon-3-hydrazon   | 1, 7-Dihydroxy-<br>naphthalin         | blau                |
| 39       | 1, 2-Dimethyl-inda-<br>zolon-3-hydrazon   | 2, 4-Diaminotoluol                    | braun               |
| 40       | 1, 2-Dimethyl-inda-<br>zolon-3-hydrazon   | 2, 4-Diaminoanisol                    | braun               |
| 41       | 1, 2-Dimethyl-inda-<br>zolon-3-hydrazon   | 1-Phenyl-3-methyl-<br>pyrazolon-5     | grün                |
| 42       | 1, 2-Dimethyl-inda-<br>zolon-3-hydrazon   | 1, 6-Dihydroxy-<br>naphthalin         | blau-<br>violett    |
| 43       | 1, 2, 6-Trimethyl-py-<br>ridon-4-hydrazon | 1, 5-Dihydroxy-<br>naphthalin         | rot-<br>violett     |
| 44       | 1, 2, 6-Trimethyl-py-<br>ridon-4-hydrazon | Resorcin                              | gelb                |



| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente                         | Kupplungskomponente                    | Farbe         |
|----------|--|--|---------------|
| 45       | 1, 2, 6-Trimethyl-pyridon-4-hydrazon         | m-Diaminoanisol                        | rot-braun     |
| 46       | 1, 2, 6-Trimethyl-pyridon-4-hydrazon         | 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5          | gelb-braun    |
| 47       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | $\alpha$ -Naphthol                     | rot-braun     |
| 48       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | 1, 5-Dihydroxy-naphthalin              | rot-braun     |
| 49       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | 1, 6-Dihydroxy-naphthalin              | braun-violett |
| 50       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | Resorcin                               | braun-rot     |
| 51       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | m-Toluylendiamin                       | braun-violett |
| 52       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5          | gelb-braun    |
| 53       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid | gelb          |
| 54       | 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon                 | 8-Hydroxy-chinolin                     | violett-rot   |
| 55       | 1, 2, 6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon | $\alpha$ -Naphthol                     | braun-rot     |
| 56       | 1, 2, 6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon | 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5          | gelb-braun    |
| 57       | 1, 2, 6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon | Resorcin-mono-methyläther              | braun-gelb    |
| 58       | 1, 2, 6-Trimethyl-3-amino-pyridon-4-hydrazon | 2, 4-Diaminoanisol                     | braun-rot     |
| 59       | 1, 2, 6-Trimethyl-3-amino-pyridon-4-hydrazon | Resorcin                               | gelb-braun    |
| 60       | N-Methyl-cyclohexenothiazolon-hydrazon       | $\alpha$ -Naphthol                     | violett       |
| 61       | N-Methyl-cyclohexenothiazolon-hydrazon       | 1, 6-Dihydroxy-naphthalin              | violett       |
| 62       | N-Methyl-cyclohexenothiazolon-hydrazon       | 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5          | gelb          |

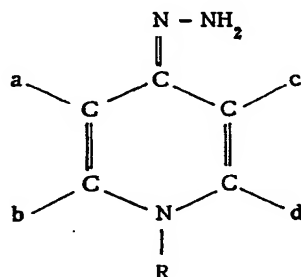
| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente  | Kupplungskomponente                    | Farbe            |
|----------|---|--|------------------|
| 63       | N-Methyl-cyclohexeno-thiazolon-hydrazon                         | 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid | gelb-braun       |
| 64       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon                          | $\alpha$ -Naphthol                     | purpur           |
| 65       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon                          | 1, 6-Dihydroxy-naphthalin              | braun-violett    |
| 66       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon                          | 1, 5-Dihydroxy-naphthalin              | braun-violett    |
| 67       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon                          | Resorcin                               | braun            |
| 68       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon                          | 8-Hydroxychinolin                      | blau-violett     |
| 69       | 1, 2-Dimethyl-5-chlor-indazon-3-hydrazon                        | $\alpha$ -Naphthol                     | blau-violett     |
| 70       | 1, 2-Dimethyl-5-chlor-indazon-3-hydrazon                        | 1, 7-Dihydroxy-naphthalin              | blau             |
| 71       | 1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon                     | $\alpha$ -Naphthol                     | schwarz-braun    |
| 72       | 1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon                     | 1, 5-Dihydroxy-naphthalin              | schwarz-braun    |
| 73       | 1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon                     | Resorcin                               | dunkel-rot-braun |
| 74       | N-Methyl-chinolon-4-hydrazon                                    | 1, 5-Dihydroxy-naphthalin              | blau-grau        |
| 75       | N-Methyl-chinolon-4-hydrazon                                    | 2, 4-Diaminoanisol                     | dunkel-blau      |
| 76       | N-Methyl-chinolon-4-hydrazon                                    | m-Toluylendiamin                       | dunkel-violett   |
| 77       | N-Methyl-chinolon-4-hydrazon                                    | 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5          | hell-braun       |
| 78       | N-Methyl-chinolon-4-hydrazon                                    | 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5           | gelb             |
| 79       | N-Methylbenz-thiazolon-(2)-[ $\omega$ -benzol-sulfonylhydrazon] | $\alpha$ -Naphthol                     | rot-braun        |
| 80       | N-Methylbenz-thiazolon-(2)-[ $\omega$ -benzol-sulfonylhydrazon] | 1, 5-Dihydroxy-naphthalin              | braun            |
| 81       | N-Methylbenz-thiazolon-2-hydrazon                               | Benzoylacetanilid                      | gelb-braun       |

| Lfd. Nr. | Entwicklerkomponente                        | Kupplungskomponente                             | Farbe          |
|----------|---|---|----------------|
| 82       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon            | Benzoylacetanilid                               | gelb-<br>lich  |
| 83       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon          | Benzoylacetanilid                               | gelb-<br>lich  |
| 84       | N-Methyl-thiazolon-<br>-2-hydrazon          | Benzoylacet-(3'-<br>-methoxy)-anilid            | gelb-<br>lich  |
| 85       | N-Methylbenz-<br>thiazolon-2-hydrazon       | Benzoylacet-(3'-<br>-methoxy)-anilid            | gelb-<br>braun |
| 86       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon            | Benzoylacet-(3'-<br>-methoxy)-anilid            | gelb-<br>lich  |
| 87       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon            | Benzoyl-(2'-<br>-methoxy-5'-methyl)-<br>-anilid | gelb-<br>lich  |
| 88       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyra-<br>zolon-3-hydrazon | Benzoyl-(2'-<br>-methoxy-5'-methyl)-<br>-anilid | gelb-<br>lich  |
| 89       | 1, 2, 5-Trimethyl-pyra-<br>zolon-3-hydrazon | Benzoylacet-(3'-<br>-methoxy)-anilid            | gelb-<br>lich  |
| 90       | N-Methyl-pyridon-<br>-2-hydrazon            | Acetessigsäure-<br>anilid                       | gelb-<br>lich  |

Praktisch die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man an Stelle der obigen Verbindungen mit den Nummern 1 bis 78 die entsprechenden Salze der Hydrazone mit anorganischen oder organischen Säuren, vorzugsweise der Salzsäure, verwendet.

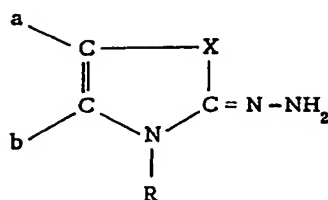
#### PATENT ANSPRÜCHE:

- 5 1. Mittel zum Färben menschlicher Haare auf Basis von Oxydationsfarbstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen bzw. deren Salzen oder Umsetzungsprodukten mit organischen Säurechloriden und an sich für Haarfarbstoffe bekannten Kupplungskomponenten wie aromatischen Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Verbindungen mit aktiven Methylengruppen.
- 10 2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Hydrazonen der allgemeinen Formel



(1)

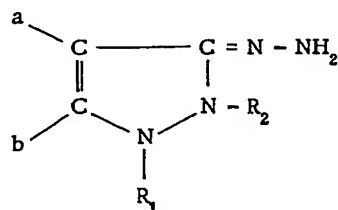
und/oder



(II)

wobei a und b bzw. c und d ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aromatische oder funktionelle Gruppe oder ankondensierte alicyclische oder aromatische Ringe, die gegebenenfalls durch Gruppen wie Amino-, Nitro-, Alkyl-, Monoalkylamino- und Dialkylamin oder Halogene substituiert sind; R einen aliphatischen Rest sowie X zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen wie Sauerstoff, Schwefel, =NH, -CH<sub>2</sub> oder -CH=CH- bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel



(III)

darin bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen; a und b ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen kondensierten aromatischen Ring, der gegebenenfalls durch Gruppen wie Amino-, Nitro-, Alkyl-, Monoalkylamino- und Dialkylamin oder Halogene substituiert sein kann.

15 4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten mit aktiven Methylengruppen Pyrazolone oder Anilide der Acet- oder Benzoylessigsäure enthalten.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Phenyl-3-aminopyrazolon-5, 1-Phenyl-3,5-diketo-pyrazolidon  
20 enthalten.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten eine der nachstehenden Verbindungen: α-Naphthol, Dihydroxynaphthaline, m-Toluyldiamin, m-Diaminoanisol, Resorcin und Resorcinmono-methyläther enthalten.